

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 751 533

(21) N° d'enregistrement national :

96 09253

(51) Int Cl⁶ : A 61 K 7/13

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 23.07.96.

(71) Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —
FR.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 30.01.98 Bulletin 98/05.

(72) Inventeur(s) : DE LA METTRIE ROLAND et BOUDY
FRANCOISE.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(74) Mandataire : L'OREAL.

(54) COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENNANT UN POLYMERÉ
AMPHIPHILE NON-IONIQUE.

(57) L'invention concerne une composition de teinture
d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fi-
bres kératiniques humaines telles que les cheveux, com-
prenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au
moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuelle-
ment un ou plusieurs coupleurs, et qui est caractérisée par
le fait qu'elle comprend en outre un polymère amphiphile
non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au
moins un motif hydrophile.

L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en œuvre ladite composition d'oxy-
dation.

FR 2 751 533 - A1



La présente invention concerne une composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement un ou plusieurs coupleurs et au moins un polymère amphiphile 5 non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de 10 colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier des ortho- ou para- phénylénediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou 15 pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des «bases d'oxydation» sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des «bases d'oxydation» sur des composés modificateurs de coloration, ou 20 «coupleurs», qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylénediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

25 La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les «bases d'oxydation» et d'autre part par les «coupleurs», permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

Pour localiser le produit de coloration d'oxydation à l'application sur les cheveux 30 afin qu'il ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, les cires ou encore

à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

5 Cependant, la demanderesse a constaté que les ingrédients du type épaisseurs traditionnels, tensio-actifs et solvants, freinent généralement la montée du colorant sur les fibres, ce qui se traduit par une nuance terne et aussi par une utilisation plus importante de colorant, de solvant et/ou d'agents tensio-actifs pour solubiliser le colorant, si l'on veut néanmoins obtenir une nuance 10 puissante.

Par ailleurs, elle a également constaté qu'après mélange avec l'oxydant, les compositions tinctoriales contenant le ou les précurseurs de colorants d'oxydation et éventuellement le ou les coupleurs, et en outre lesdits ingrédients, perdaient une partie de leur caractère gélifié et engendraient par voie de conséquence des 15 coulées indésirables.

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture d'oxydation (après mélange avec l'oxydant) qui ne coulent pas et restent 20 donc mieux localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances plus puissantes ou plus chromatiques (plus lumineuses), si on introduit (i) soit dans la composition contenant le ou les précurseurs de colorants d'oxydation et éventuellement le ou les coupleurs [ou composition (A)], soit (ii) dans la composition oxydante [ou composition (B)], ou (iii) dans les deux 25 compositions à la fois, une quantité efficace d'un polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

Au sens de la présente invention, la chromaticité (luminosité) est définie par la valeur c^* dans le système de notation colorimétrique L^*, a^*, b^* , de la 30 Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.). Cette valeur est égale à la racine carrée de la somme $a^2 + b^2$ ($+a$ est rouge, $-a$ est vert, $+b$ est jaune, $-b$ est bleu). La nuance est d'autant plus lumineuse que la valeur de c^* est grande.

Dans ce système de notation, L* définit la puissance de la nuance. La nuance est d'autant plus puissante que la valeur de L* est faible (0=noir, 100=blanc).

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

5

La présente invention a ainsi pour objet une composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, du type comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation (base d'oxydation) et, le cas échéant, un ou plusieurs coupleurs, qui est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

10 Grâce à la présente invention, il est en outre possible, et ceci de manière avantageuse, de réduire la consommation en agents tensio-actifs, voire de les supprimer.

15 L'invention permet également de diminuer la quantité de matières actives colorantes utilisées dans les compositions de teinture, par rapport aux techniques classiques et connues de l'art antérieur.

20 Un autre objet de la présente invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques, qui contient au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, et au moins un polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, et un agent oxydant.

25

L'invention vise également un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur ces fibres au moins une composition (A1) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, en association avec au moins un polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide

d'un agent oxydant qui est mélangé juste au moment de l'emploi à la composition (A1) ou qui est présent dans une composition (B1) appliquée simultanément ou séquentiellement.

L'invention vise aussi une variante de ce procédé, qui consiste à appliquer sur les 5 fibres au moins une composition (A2) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, et ceci en la présence ou l'absence de polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une 10 composition oxydante (B2) qui contient un agent oxydant et une quantité efficace d'au moins un polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, et qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition (A2) ou qui est appliquée simultanément ou séquentiellement.

15

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou « kits » à plusieurs compartiments, dont le premier compartiment contient au moins un précurseur de colorant d'oxydation, éventuellement au moins un coupleur, et au moins un polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, et le deuxième compartiment un agent oxydant.

Selon une autre variante, l'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou « kits » à plusieurs compartiments, dont le premier compartiment contient au moins un précurseur de colorant d'oxydation, éventuellement au moins un coupleur, et ceci en la présence ou en l'absence de polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, et le deuxième compartiment un agent oxydant et une quantité efficace d'au moins un polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

30

L'invention concerne aussi l'utilisation de la composition de teinture d'oxydation ci-dessus définie ou d'un dispositif de teinture ou « kit » à plusieurs

compartiments tel que défini ci-avant pour la teinture des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention 5 apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, utilisés selon l'invention, sont choisis de 10 préférence parmi :

(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au 15 moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C₁₆) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,

20 - celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins 25 une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C₂₂) vendu par la société LAMBERTI, les produits MIRACARE XC95-3 (chaîne alkyle en C₁₄) et RE205-1 (chaîne alkyle en C₂₀) vendus par la société RHONE POULENC.

30 (3) les uréthanes polyéthers comportant au moins une chaîne grasse telle que des groupes alkyle ou alcényle en C₈-C₃₀, comme les produits DAPRAL T 210 et DAPRAL T 212 vendus par la société AKZO.

(4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère 5 vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de

10 monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

(6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de

15 monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

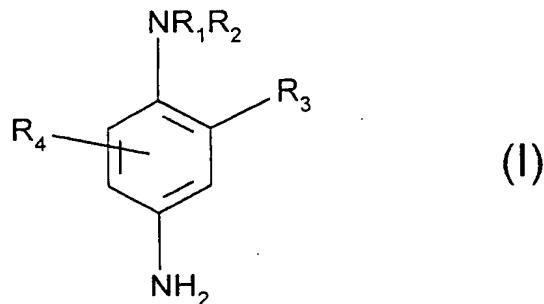
Les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse

20 et au moins un motif hydrophile selon l'invention, sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,05 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture appliquée sur les fibres. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,2 à 5% en poids.

25 Les précurseurs de colorants d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisis parmi ceux classiquement connus en teinture d'oxydation, et parmi lesquels on peut notamment citer :

- les paraphénylenediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec

30 un acide :



dans laquelle :

R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ou 4'-aminophényle,

5 R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,

R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C₁-C₄, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalcoxy en C₁-C₄,

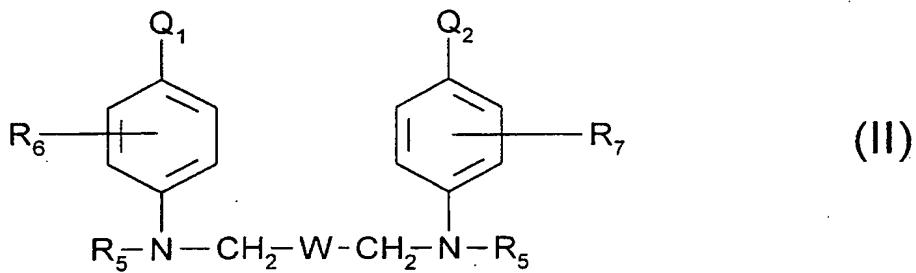
10 R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

Parmi les paraphénylénediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro-paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylénediamine, la 15 2,6-diméthyl-paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylénediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylénediamine, la 4-amino-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-3-méthyl-aniline, la 20 4-amino-3-chloro-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-aniline, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylénediamine, la 2-fluoro-paraphénylénediamine, la 2-isopropyl-paraphénylénediamine, la N-(β-hydroxypropyl)-paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl-paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl)-paraphénylénediamine, la 25 N-(β,γ-dihydroxypropyl)paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényle)-paraphénylénediamine, la N-phényl-paraphénylénediamine,

la 2- β -hydroxyéthyoxy-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout 5 particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 10 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- les bis-phénylalkylènediamines répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15

dans laquelle :

Q_1 et Q_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_8 dans lequel R_8 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

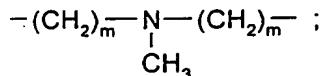
R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ,

20 monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou aminoalkyle en C_1-C_4 dont le reste amino peut être substitué,

R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

W représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

$-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-$; $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m-$ et



25

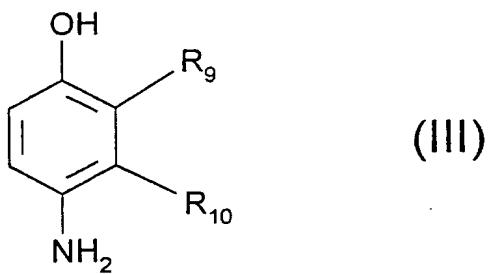
dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formules (II) ci-dessus, on peut plus 5 particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-2-propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)-10 N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl)-éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (II), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-2-propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

15

- les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



20 dans laquelle :

R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou aminoalkyle en C₁-C₄, ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄.

R₁₀ représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, 25 monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), étant entendu qu'au moins un des radicaux R₉ ou R₁₀ représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-5 2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-(β -hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de 10 la présente l'invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre 15 de la présente invention, sont notamment choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés 20 décrits par exemple dans les brevets GB-1 026 978 et GB-1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE-2 359 399 ou japonais 25 JP-88-169 571 et JP-91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE-3 843 892, DE-4 133 957 et demandes de brevet 30 WO-94/08969 et WO-94/08970 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence, de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition (A) et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6% en poids environ.

5

Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des métaphénylènediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, les dérivés mono- ou poly-hydroxylés du naphtalène, le sésamol et ses dérivés et des 10 composés hétérocycliques tels que par exemple les coupleurs indoliques, les coupleurs indoliniques, les coupleurs pyridiniques et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 15 5-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-(β-hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-20 hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10% 25 en poids environ du poids total de la composition (A), et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les 30 sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

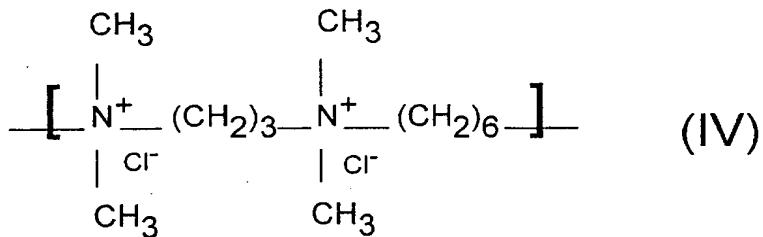
La composition (A) peut encore contenir, en plus des précurseurs de colorants d'oxydation définis ci-dessus et des éventuels coupleurs associés, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou

5 anthraquinoniques.

La composition (A) et/ou la composition (B) peuvent en outre plus particulièrement contenir, au moins un polymère substantif cationique ou amphotère tel que défini aux pages 3 et 4 de la demande de brevet EP-0 673 641

10 A1, et dont on préfère avantageusement mettre en oeuvre les :

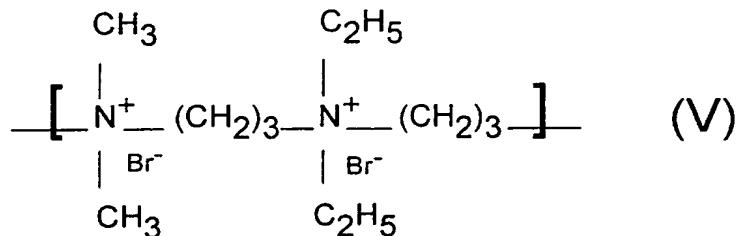
- les polymères de polyammonium quaternaire préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :



15

et dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 ;

- les polymères de polyammonium quaternaire préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante :



et dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

Le milieu de la composition (A) approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut éventuellement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phénylethylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition (A) peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjutants usuels comme des séquestrants, des agents de conditionnement du cheveu, des conservateurs, des opacifiants, etc..., et éventuellement des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou zwittérioniques ou leurs mélanges.

Ladite composition peut également contenir des agents antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter.butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon

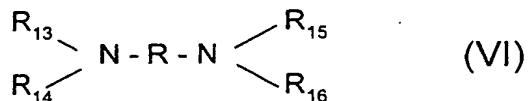
l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition (B), l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

La composition (B) est avantageusement constituée par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 2,5 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 20.

Le pH de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale (A) et de la composition oxydante (B)], est généralement compris entre les valeurs 4 et 11. Il est de préférence compris entre 6 et 10, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



25 dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un
groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆,
identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en
C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des

acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer un
 5 mélange, réalisé extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions (A) et (B) décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à le laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les
 10 rincer à nouveau, et à les sécher.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

15 **EXEMPLE 1 :**

On a préparé la composition de teinture, conforme à l'invention, suivante :

NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (Aqualon).....	1,0 g
Acide oléïque	3,0 g
Solution aqueuse de bisulfite de sodium à 35% de MA*.....	0,45 g MA*
Paraphénylenediamine.....	0,162g
Résorcine.....	0,165g
Ammoniaque (20% de NH ₃).....	11,5 g
Agent séquestrant	q.s.
Eau	q.s.p.... 100 g

MA* = Matière Active

20 Au moment de l'emploi, on a mélangé cette composition poids pour poids avec une solution d'eau oxygénée à 20 volumes, puis on a appliqué le mélange obtenu, sur des mèches de cheveux permanentés à 90% de blancs. Après 30 minutes de pause, on a rincé les mèches, puis on les a lavées avec un shampooing, rincées à nouveau, puis on les a séchées.

A l'aide d'un spectrocolorimètre I.C.S. , on a mesuré la valeur L*, dans le système international de notation de la couleur L*, a*, b*, de la C.I.E.

Le résultat a été le suivant : L* = 32,19

5

EXEMPLE 2 COMPARATIF :

On a reproduit l'exemple 1, en remplaçant 1 gramme de polymère amphiphile

non-ionique (NATROSOL PLUS GRADE 330 CS) par le mélange des deux

10 tensio-actifs non-ioniques suivants (permettant d'obtenir la même viscosité) :

24 grammes d'alcool décylique (C₁₀-C₁₂-C₁₄ / 85-8,5-6,5) oxyéthyléné à 3,5
moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination Mergital BL 309 par la
société Henkel, et

15 16 grammes d'alcool décylique (C₁₀-C₁₂-C₁₄ / 85-8,5-6,5) oxyéthyléné à 5,5
moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination Mergital BL 589 par la
société Henkel.

On a ensuite suivi le même protocole qu'à l'exemple 1.

Le résultat a été le suivant : L* = 35,72

20

Conclusion : la nuance obtenue selon l'invention est plus puissante (L* plus petit)
que celle obtenue selon l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, du type comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et, le cas échéant, un ou plusieurs coupleurs, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile sont choisis dans le groupe constitué par les celluloses non-ioniques modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, les uréthanes polyéthers comportant au moins une chaîne grasse, les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse, les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse, les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse.
- 15 3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que les celluloses sont des hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins un groupe alkyle, arylalkyle, alkylaryle.
- 20 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la cellulose est une hydroxyéthylcellulose modifiée par des groupements comportant au moins un groupe alkyle en C₁₆.
- 25 5. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que les celluloses sont des hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins un groupe polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la cellulose est une hydroxyéthylcellulose modifiée par des groupements comportant au moins un groupe polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol.

5 7. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que les uréthanes polyéthers sont modifiés par au moins un groupe alkyle ou alcényle en C₈-C₃₀.

8. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que les 10 copolymères de vinyl pyrrolidone sont des copolymères de vinylpyrrolidone / hexadécène et vinylpyrrolidone / eicosène.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les précurseurs de colorants d'oxydation sont choisis 15 parmi les ortho- ou para- phénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 20 caractérisée par le fait que les précurseurs de colorants d'oxydation sont présents dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 25 caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylénediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 30 caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

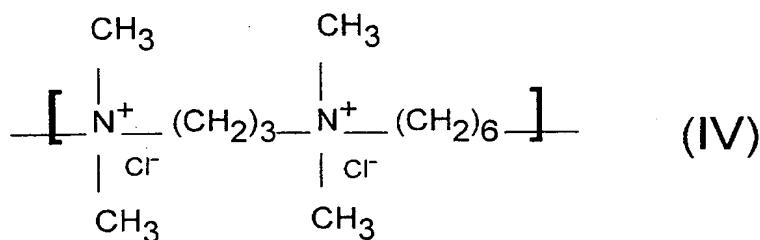
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des précurseurs de colorants d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

5

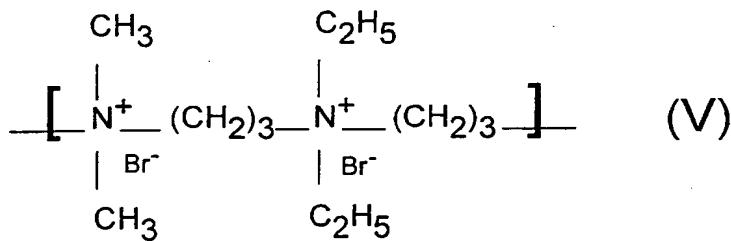
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.

15. Composition selon les revendications 1, 2, et 7, caractérisée par le fait 10 qu'elle contient en outre au moins un polymère substantif cationique ou amphotère.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le 15 polymère est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :



17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le 20 polymère est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante :



18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent réducteur, présent dans des quantités allant de 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

5

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, prête à l'emploi, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un agent oxydant.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 4 à 11.

10 21. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates et les ferricyanures de métaux alcalins, et les persels.

15

22. Composition selon les revendications 19 ou 21, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 2,5 à 40 volumes.

20 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile sont utilisés en une quantité allant de 0,05 à 10% en poids du poids total de la composition appliquée sur les fibres et encore plus préférentiellement de 0,2 à 5%.

25

24. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition de teinture (A1) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18, et à révéler la couleur en milieu alcalin, 30 neutre ou acide à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à cette composition (A1) ou qui est présent dans une composition (B1) appliquée simultanément ou séquentiellement.

25. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition de teinture (A2) contenant dans un milieu approprié pour la teinture au moins un précurseur de colorant d'oxydation, 5 éventuellement un ou plusieurs coupleurs, en la présence ou en l'absence d'un polymère amphiphile non-ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, et à révéler la couleur en milieu alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante (B2) contenant un agent oxydant et une quantité efficace d'au moins un polymère amphiphile non-ionique comportant 10 au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, et qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition (A2) ou qui est appliquée simultanément ou séquentiellement.

26. Procédé de teinture selon la revendication 25, caractérisé par le fait que la 15 composition (A2) et/ou la composition (B2) renferment au moins un polymère substantif cationique ou amphotère.

27. Dispositif à plusieurs compartiments ou « Kit » pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont 20 l'un d'entre eux renferme une composition (A1) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18, et un autre une composition (B1) comprenant un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

25 28. Dispositif à plusieurs compartiments ou « Kit » pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont l'un d'entre eux renferme une composition (A2) telle que définie dans les revendications 25 et 26, et un autre une composition (B2) telle que définie dans 30 les revendications 25 et 26.

29. Utilisation d'une composition de teinture d'oxydation telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 23 ou d'un dispositif de teinture ou « Kit » à plusieurs compartiments tel que défini à la revendication 27 ou 28, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 241 707 A (BRISTOL-MYERS) * le document en entier * ---	1-29
X	WO 91 11985 A (WELLA) *Exemples 1-3 ; exemples comparatifs A-C* ---	1-29
A	EP 0 412 706 A (PROCTER & GAMBLE) * page 12, ligne 29 - ligne 53; revendications 1-16; exemple 22 * ---	1-29
A	EP 0 555 155 A (L'OREAL) * page 6, ligne 20 - ligne 26; revendications 1-17; exemples 1-3 * -----	1-29
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
20 Mai 1997		Willekens, G
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		